



TITLE:

# 同位元素交換反應と分離

AUTHOR(S):

屋代, 雄三

---

CITATION:

屋代, 雄三. 同位元素交換反應と分離. 物理化學の進歩 1938, 12(6): 203-218

ISSUE DATE:

1938-12

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46166>

RIGHT:

## 同位元素交換反應と分離

屋 代 雄 三

### 緒 言

同位元素の発見は原子に對する物理的考察の著しき進歩の一原因となり、其後1932年 Urey, Murphy<sup>1)</sup> 兩氏による重水素の分離の成功は同位元素の研究に一大躍進を促したのである。一方人工同位元素が核物理の發達と共に數多作り出され、同位元素の研究と其應用とは重要な題目となつて居る現状である。

化學に對する其應用は極めて廣く、研究例も多數あるが、大部分は交換反應を利用せるもので、之は交換反應が反應速度や反應機構の分析に如何に有力な武器となつてゐるかを示して居る。

此紹介には數多き交換反應及び、之による分離の研究の中、Columbia 大學の Prof. Urey の教室で過去數年間に行はれて來たものに就いて其概要を述べようと思ふ。

輕水素と重水素との交換平衡 (Exchange Equilibrium) の理論及び實驗は 1933~1934年に Urey, Rittenberg<sup>2)</sup> 兩氏によつて行はれた。此の紹介例は多くあるから此處では其後の O, C, N, S, Li, K になされた研究を此順序に掲げる事にする。

### [I] 同位元素分離法の分類

分離法の詳細は他書<sup>3) 29) 22)</sup> に譲つて、此處では分離法と其れによつて分離された同位元素を擧げるに止める。

- |  |   |
|--|---|
| (1) 擴散法 (Diffusion)                                      | Ne, Cl, Hg, D, Ar, N, H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> , C <sup>13</sup> H <sub>4</sub> . |
| (2) 蒸溜法 (Distillation)                                   | Ne, D, Hg, Cl, Zn,  |
| (3) 電解法 (Electrolysis)                                   | D <sub>2</sub> O, Li,   |
| (4) 脱着法 (Desorption)                                     | D,  |
| (5) 質量分析法 (Mass spectrograph)                            | Li, K,  |
| (6) 化學反應及び交換反應 (Chemical reaction and Exchange reaction) | Cl, N <sup>15</sup> H <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> , Li, etc,          |
| (7) 其他、種々の方法が研究されて居るが未だ實際には用ひられ得ない。                      |   |

### [II] 交換平衡恒數の理論的算出法

輕水素と重水素との交換平衡については前述の如く Urey, Rittenberg が行つて居る。此元素以外のものに對しては Urey-Greif<sup>4)</sup> 兩氏が其平衡恒數を理論的に求めて居るので、此れを簡單に述べて見よう。今化學平衡として次の如きものを考へると



平衡恒數は  $K_p = \frac{p_M^m \cdot p_N^n \dots}{p_A^a \cdot p_B^b \dots}$  で表はされる。こゝに  $p$  は partial pressure である。又原系と生成系との全分子數に變化がないとすると  $K_p = K_c = K$  である。續いて統計的に平衡恒數は次の如く求められてゐる。

$$\Delta F^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{f_M^a f_N^b \dots}{f_A^a f_B^b \dots} \dots \dots \dots (1)$$

$f_M$ : Molecule M に対する distribution function

$$f = M^{1/2} T^{3/2} Q \frac{(2\pi)^{3/2} k^{3/2}}{h^3 N^{1/2}} \dots \dots \dots (2)$$

此處に  $Q$  は状態和 (summation of state) と云はれるもので  $Q = \sum p \exp - \frac{E}{kT}$  ( $\sum$  の  $p$  は重價 Statistical weight である.)

Diatomic molecule の Energy は一般に次の如く與へられる.

$$\begin{aligned} E/hc = & \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \dots \dots \\ & \dots \dots + \left[ B_e - a \left( v + \frac{1}{2} \right) + r \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 - \delta \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] J(J+1) \\ & + \left[ D_e + \beta \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \right] J^2(J+1)^2 + F_e J^3(J+1)^3. \end{aligned}$$

此式から常溫或は非以上では近似的に  $Q$  は

$$Q = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \left( 1 - \exp - \frac{hc\omega_e}{kT} \right)^{-1} \exp \left( - \frac{hc\omega_e}{2kT} + \frac{B_e hc}{4kT} \right) \dots (3)$$

$I$ : Moment of inertia;  $\sigma$ : Symmetry number. 此式は nuclear spin の影響を含んで居ない. それは常溫以上では nuclear spin は平衡恒数には殆んど影響せぬからである. 又此處で moment of inertia の小さい  $H_2$ ,  $HD$ ,  $D_2$  を除いた他の場合には  $\exp \left( \frac{B_e hc}{4kT} \right)$  の項はかゝる計算では無視され得る.

同様な近似や省略を行つて polyatomic molecule に対して状態和を求めると,

$$Q = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 A \cdot B \cdot C)^{1/2}}{\sigma h^3} (kT)^{3/2} \prod_i \frac{\exp - \frac{h\omega_i c}{2kT}}{1 - \exp - \frac{h\omega_i c}{kT}} \dots \dots \dots (4)$$

$A, B, C$ : moment of inertia.

今平衡として  $O_2^{16} + 2H_2O^{18} \rightleftharpoons 2O_2^{18} + 2H_2O^{16}$  の如き型を取れば  $K = \frac{f(O_2^{18})}{f(O_2^{16})} \times \frac{f^2(H_2O^{16})}{f^2(H_2O^{18})}$  である. 即ち平衡恒数  $K$  は同種同位元素を含む分子の distribution function の比の積となる. 二原子分子に就き此の比を求めて見ると (2), (3) 兩式から,

$$\frac{f_1}{f_2} = \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^{3/2} \frac{I_1}{I_2} \exp \left[ - \frac{hc}{2kT} (\omega_1 - \omega_2) \right] \frac{1 - \exp - \frac{hc\omega_2}{kT}}{1 - \exp - \frac{hc\omega_1}{kT}} \dots (5)$$

(2), (4) 兩式からは多原子分子に対する斯る比が得られて,

$$\frac{f_1}{f_2} = \left( \frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2} \right)^{1/2} \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^{3/2} \exp \left[ - \frac{hc}{2kT} (\sum \omega_{1i} - \sum \omega_{2i}) \right] \prod_i \frac{1 - \exp - \frac{hc\omega_{2i}}{kT}}{1 - \exp - \frac{hc\omega_{1i}}{kT}} \dots \dots \dots (6)$$

これ等の比が分かれば上述の如く  $K$  は算出される譯である。分光學から知つた値や其他計算で得た値を之等(5), (6) 式中の分子常数に入れて,  $\frac{f_1}{f_2}$  が求められる<sup>9)</sup>。斯くして得られた比の主なるものを表示せば第一表の如くなる。又同種分子の二つの同位元素が夫々二種の化合物に分配されて平衡状態にあるとき,  $N_1, N_2$  を一種の化合物中の軽元素及び重元素の原子數,  $n_1, n_2$  を他種の化合物中の其等とせば分配係數なるものは  $\frac{N_1/N_2}{n_1/n_2}$  で定義される。第二表には, この分配係數と平衡恒數を理論的に計算した値を擧げてある。

第 一 表

分 子		$f_1/f_2$		
(1)	(2)	273.1°A	298.1°A	600°A
$L_4^{15}$	$L_4^{17}$	1.2601	1.2601	1.2601
$C^{12}$	$C^{13}$	—	1.3289	1.2033
$N_2^{14}$	$N_2^{15}$	1.4655	1.4399	1.3083
$O_2^{16}$	$O_2^{18}$	1.7025	1.6691	1.5041
$HCl^{35}$	$HCl^{37}$	1.0924	1.0919	1.0890
$H_2O^{16}$	$H_2O^{18}$	1.2743	1.2663	1.2231
$CO_2^{16}$	$CO_2^{18}$	1.8315	1.7800	1.5375
$C^{12}O_2$	$C^{13}O_2$	1.3732	1.3437	1.2020
$SO_2^{16}$	$SO_2^{18}$	1.7362	1.6946	1.5038
$SO_4^{16}$	$SO_4^{18}$	3.0476	2.8875	2.2470

第 二 表

反 應	平 衡 恒 數			分 配 係 數		
	273.1°A	298.1°A	600°A	273.1°A	298.1°A	600°A
$SO_2^{16} + H_2O^{18} \rightleftharpoons SO_2^{18} + 2H_2O^{16}$	1.069	1.057	1.005	1.034	1.028	1.003
$CO_2^{16} + H_2O^{18} \rightleftharpoons CO_2^{18} + 2H_2O^{16}$	1.097	1.080		1.047	1.039	
$SO_4^{16} + 4H_2O^{18} \rightleftharpoons SO_4^{18} + 4H_2O^{16}$	1.156	1.123	1.004	1.037	1.029	1.001
$O_2^{16} + 2H_2O^{18} \rightleftharpoons O_2^{18} + 2H_2O^{16}$	1.020	1.012		1.010	1.006	
$SO_2^{16} + O_2^{18} \rightleftharpoons SO_2^{18} + O_2^{16}$	1.020	1.015	0.9998	1.010	1.008	1.000
$2CO^{16} + O_2^{18} \rightleftharpoons 2CO^{18} + O_2^{16}$	1.047	1.044	1.023	1.023	1.022	1.011
$SO_4^{16} + 2O_2^{18} \rightleftharpoons SO_4^{18} + 2O_2^{16}$	1.051	1.036	0.993	1.013	1.009	0.998
$CO_2^{16} + CO_2^{18} \rightleftharpoons 2CO^{16}O^{18}$	3.9990	3.9993	4.0000	0.9997	0.9998	1.000
$CO^{16} + C^{13}O_2 \rightleftharpoons C^{12}O + C^{13}O_2$	1.098	1.086	1.029	1.038	1.086	1.029
$C^{12}O_2 + C^{13}O_2 \rightleftharpoons C^{12}O + C^{13}O$	1.015	1.012	0.997	1.015	1.012	0.997
$C^{12} + C^{13}O \rightleftharpoons C^{13} + C^{12}O$		1.074	1.030		1.074	1.030
$Cl_2^{35} + 2HCl^{37} \rightleftharpoons Cl_2^{37} + 2HCl^{35}$	1.007	1.006	1.0003	1.004	1.003	1.00015
$Br_2^{79} + 2HBr^{81} \rightleftharpoons Br_2^{81} + 2HBr^{79}$	1.001	1.0008	0.99994	1.0005	1.0004	0.99997
$I_2^{127} + I_2^{129} \rightleftharpoons I_2^{128} + I_2^{128}$	1.028	1.025	1.008	1.028	1.025	1.008
$N_2^{14} + 2N^{15}O \rightleftharpoons N_2^{15} + 2N^{14}O$	1.033	1.030	1.015	1.016	1.015	1.007

普通, 化學的方法で原子量の測定が行はれる時には, 同位元素交換の現象から考へて當然正確なる値は得られない。今分配係數を第二表の如く算出した場合の原子量の偏差を表示せば第三

表に見られる通りになる。故にかゝる方法で得られた原子量の正確さに限界のある事は云ふまでもない。

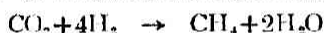
第 三 表

元 素	反 應	分配係数 298.1°	原 子 量	原子量の偏差
I <sup>1</sup>	$I_4^{16}I + I_4^{17} \rightleftharpoons I_4^{17}I + I_4^{16}$	1.0251	6.940	• 0.001
C	$C^{12} + C^{13}O \rightleftharpoons C^{13} + C^{12}O$	1.074	12.000	0.0007
N	$N_2^{14} + 2N^{15}O \rightleftharpoons N_2^{15} + 2N^{14}O$	1.015	14.008	0.00005
O	$CO_2^{16} + 2H_2O^{18} \rightleftharpoons CO_2^{18} + 2H_2O^{16}$	1.039	16.0000	0.00014
Cl	$Cl_2^{35} + 2HCl^{37} \rightleftharpoons Cl_2^{37} + 2HCl^{35}$	1.003	35.457	0.0010
Br	$Br_2^{79} + 2HBr^{81} \rightleftharpoons 2HBr^{79} + Br_2^{81}$	1.0004	79.916	0.0002

### 〔III〕 酸素同位元素に関する実験

#### (A) 水と炭酸瓦斯の交換平衡<sup>5)</sup>

第二表に見られる如く液状の水と瓦斯状の二酸化炭素との交換平衡では分配係数が 25°C で 1.039 となつて居り、O<sup>18</sup> は CO<sub>2</sub><sup>18</sup> の方に多い、この係数の値は酸素同位元素の分離に此の反応が見込ある事を示して居るから、次の如き簡単な実験をして見る。電解で造られ重水を含みぬ水を入れた spiral wash bottle を三つ直列に結び、これにタンクから CO<sub>2</sub> ガスを通ずる。出て来た CO<sub>2</sub>-gas を重水素を含みぬ水素と混合し Ni 觸媒の上を通すと、



こゝで出来た水を試料に取る。

bottle 中の最初の水の比重

0.999979

最後に出来た水の比重

0.9999892

(比重は Gillilan<sup>6)</sup> の pressure floating method で計られた。)

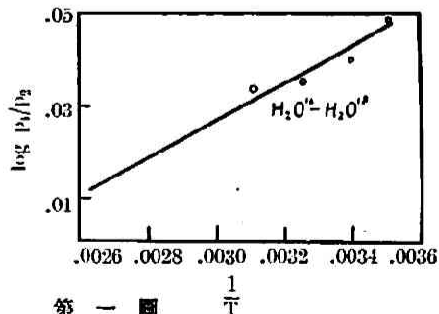
兩者の差は 10.2 p.p.m (parts per million) である。分配係数を 1.047 とし計算から此の差を求めると 10.3 p.p.m となり、これは誤差の範囲を考へればよく一致してゐる。

#### (B) 酸素同位元素による水の蒸気壓<sup>7)</sup>

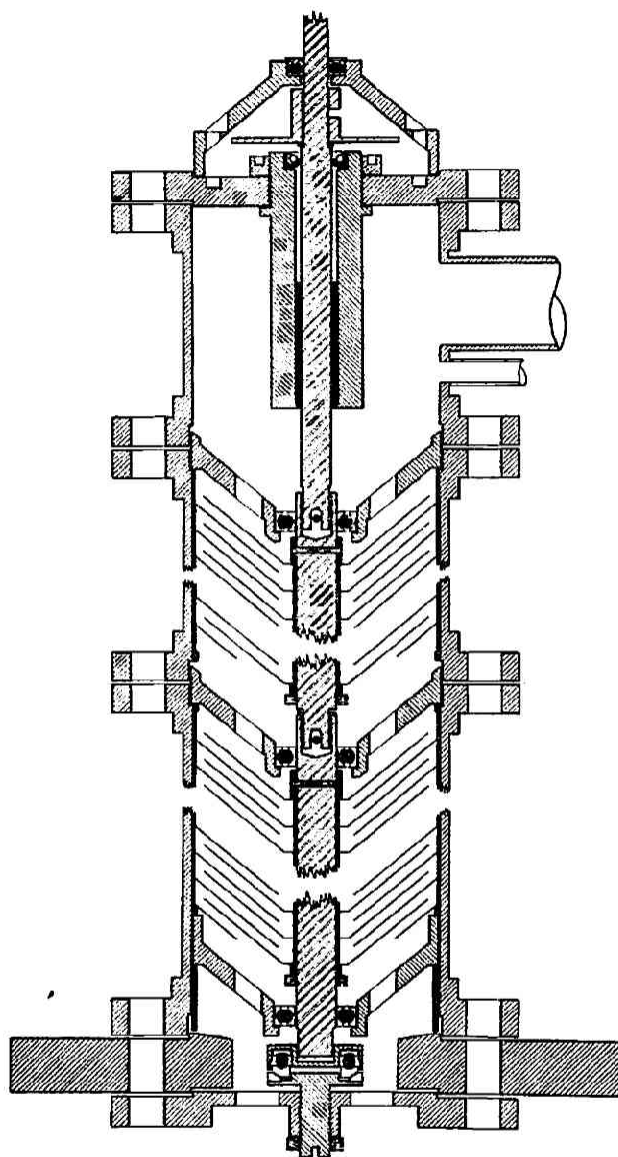
H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>/H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> の蒸気壓比を 11.25~46.35°C 間四つの温度に於て測定された。此の實驗の詳細は略するが大體の方法は水を蒸留して、始めと終りの水の比重を求め Rayleigh distillation formula を用ひて vapor pressure ratio を算出するのである。此の結果は第一圖の如くである。

後に G. B. Pegram 氏の suggestion により能率のよい counter current scrubbing apparatus が造られ 35 feet の反應塔<sup>8)</sup> で實驗が行はれた結果濃度が 5 倍増加し 0.85% H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> が 200 c.c. 程得られた。僅かの蒸気壓比 (1.4%) を利用

して O<sup>18</sup> の分離が相當行はれたのである。counter current scrubbing apparatus の一例として Urey-Huffman<sup>9)</sup> の工夫になるものを第二圖に示して置く。



第 一 圖  $\frac{1}{T}$



第 二 圖  
分別塔の内部構造

### (C) Acetone と水との交換反応<sup>9)</sup>

Deuterium は反応機構の研究に屢々用ひられて居る。O<sup>18</sup> も H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> として有機物中の酸素との交換反応を利用し、同様の目的に用ひられる。最近 Nitrogen の isotope を利用してかゝる研究が行はれ得るやうになつた。交換反応の研究の一例として Acetone と水の反応に就き稍詳細に述べて見る事とする。

有機化合物中の  $>CO=O$  の oxygen atom は、水を添加して hydrate を造り、こゝで O<sup>18</sup> の交換が行はれる。Deuterium を用ひた多くの実験より見るに意外な結果を得る事があるから如何なる exchange reaction が可能であり、其の近似的反応速度は何程であるかを決定するためには先づ色々の物質を用ひて探索して見る必要がある。実験方法は、多くの有機化合物を同位元素の組成の知れた水と混合接觸させ、後水を分離して電解し重水素を含まぬ水素と化合させ、出来た水に CO<sub>2</sub> を通じ  $H_2O^{18} + CO_2^{16} \rightleftharpoons CO^{18}O^{16} + H_2O^{16}$  の反応を利用し CO<sub>2</sub> 中の O<sup>18</sup> の含有量を Mass-spectrometer で決定する。これから此の反応の  $K = 1.047$  (0°C) が知れて居るから水

中の O<sup>18</sup> の量が分る。この探索実験の結果は次表の如くなつた。

第四表中 Monochloroacetic acid の例は加水分解が自然に起るから其結果は疑はしい。此等の結果によると hydroxyl radical ( $-OH$ ) と Carboxyl radical ( $-C\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$ ) の Oxygen は一般に水の酸素と交換しないが、carbonyl radical ( $>C=O$ ) のはする。又 aldehyde は Ketone より容易に行はれる事を知る。

次に acetone と water の交換反応の動力學を定量的に行ふのであるが其の前にこの反応に對する色々な條件の影響を調べて見る必要がある。15 c.c. の water と常量の acetone を ampoul

第 四 表

化 合 物	温 度 (°C)	時 間	結 果
Methyl alcohol	{ 25 100	{ 24 h 7 h	{ 交換なし (F) " (F)
Glycerol	{ 25 100	{ 2 w 6 h	{ " (F) " (F)
Phenol	25	44 h	" (M)
Butyric acid	{ 25 100	{ 2 w 24 h	{ " (F) " (F)
Monochloroacetic acid	25	24 h	一部交換 (F)
Fumaric acid	25	44 h	交換なし (M)
Trichloroacetic acid	25	42 h	完全に交換 (F)
Succinic acid	25	44 h	交換なし (M)
Amylacetate	25	44 h	" (M)
Acetaldehyde	25	24 h	完全に交換 (F)
Acetone	{ 25 100	{ 24 h 24 h	{ 交換なし (F) 一部交換 (F)
Urea	25	54 h	交換なし (F)

(F) : Float Method,

(M) : Mass-spectrometer

中に混合しこれを封じ、100°C に保つた恒温槽中に1時間半入れた後、0°C で真空蒸溜により水を回収し、其 0.7 c.c. を上述の如く分析して  $O^{18}$  量を調べた。

第 五 表

試 料	$O^{18}\%$	備 考
Init. Water	0.036	
M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> M <sub>3</sub>	0.118 0.118 0.117	Mass-spectrometer の加減を見るため一つの試料を、三分し M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> は同日には他日に M <sub>3</sub> 分析す。
A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>	0.107 0.096	試料の製法の影響を見るため、ampoul の試料を液体空気中で凝固させてから真空に引いて封じた。A <sub>1</sub> では 1.2 c.c., A <sub>2</sub> では 0.4 c.c. 真空蒸溜して試料を得、acetone と水の分離の不完全の影響を調べる。
S	0.141	固体表面の影響を調べるため硝子の球をつめた。
Acid 1 Acid 2 Base	0.141 0.141 0.140	酸, アルカリの影響を見る。 酸 0.002N HCl 鹽基 0.005N NaOH.

此結果は第五表から分る如く、此反応が HCl, NaOH, 及び硝子球で catalyse される事、又真空にしない時残つた空気中の CO<sub>2</sub> によつてか、封じる際に出来た生成物によつてか何れかによつても少しは Catalyse される事を示してゐる。硝子球の影響が heterogeneous reaction の爲に起るかを調べるのに石英の容器と石英の破片を満した容器とを比較実験したが同じ  $O^{18}$  %を示した。又色々な緩衝溶液を入れた実験によつても heterogeneous reaction はない事が分つた。併し H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> に對して此の反応は餘りにも敏感であるから Catalytic constant の決定には緩衝溶液中にて其の反應の割合を研究する外はない。これは色々の pH で phthalate buffer を用ひてなされた實驗の結果知られた事であるが、この實驗については省略する。

さて愈々 Salicylic acid と Sodium-salicylate の Buffer を用ひて acetone と water の交換反応の動力學が次の如く行はれたのである。

精製された試料は次の如く混合される。即ちフラスコに入れた固体の Salicylic acid と Sodium salicylate に 90 c.c. の acetone が 0°C で加へられ、25°C で 10 c.c. の水を更に入れて混合する。恒温槽 (25°C) に入れる事三分後先づ混合試料 14.2 c.c. を取り出し、直ぐに固形炭酸と acetone の混合物で凝結させ、続いて固体炭酸の温度に保つて glass filter を通して acetone のみ取り去る。残つた水は benzol 10 c.c. で二回洗つた後 0.5~0.7 c.c. 程得られる。これを前述の方法により mass-spectrometer で分析する。

此の反應に對しては次式が成立する。

$$\frac{dx}{dt} = k [(A-x)(B-x) - (C+x)(D+x)]$$

故

$$kt = \frac{1}{A+B+C+D} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty}-x}$$

A: 最初の  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  の濃度

B: 最初の  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^{18}$  の濃度

C: 最初の  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  の濃度

D: 最初の  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^{16}$  の濃度

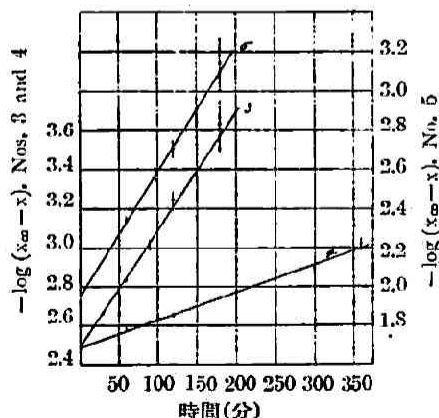
x: t 時間後の  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  の濃度

實驗結果は次表及び三つの圖に見られる如くである。

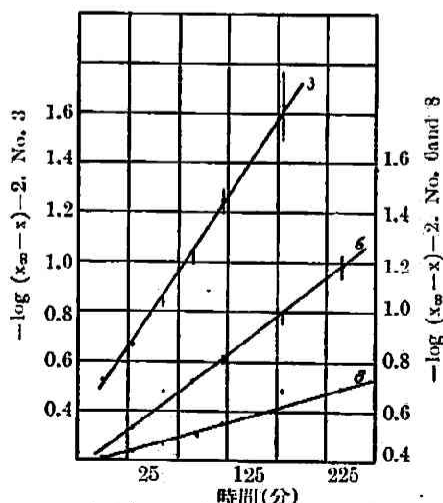
第 六 表

實 験	Initial ( $\text{H}_2\text{O}^{18}$ ) m./l.	$C_{\text{acid}} \times 10^3$	$C_{\text{salt}} \times 10^2$	$C_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^7$	$k_{\text{obs}} \times 10^4$	$k_{\text{cal.}} \times 10^4$
1	0.005259	1.25	0.125	6.00	1.49	1.55
2	0.005259	1.25	0.125	6.00	1.50	1.55
3	0.005388	9.93	1.04	7.26	7.87	7.64
4a	0.005233	1.25	0.125a	7.60	1.80	1.74
5	0.02486	10.38	1.01	7.81	8.08	7.99
6	0.004855	5.03	1.00	3.82	3.92	3.88
7	0.004855	10.08	5.15	1.74	6.80	7.08
8	0.004855	1.97	0.975	1.54	1.50	1.52
9	0.04059	1.99	9.92	0.21	1.43	1.40

a: KCl の濃度  $0.873 \times 10^{-3}$

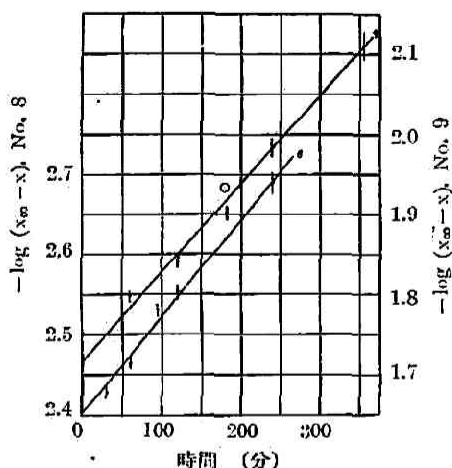


第三圖 一定のイオン強度に於ける緩衝溶液の濃度の影響



第四圖 サリチル酸の濃度の影響





第五圖 サリチルイオンの濃度の影響

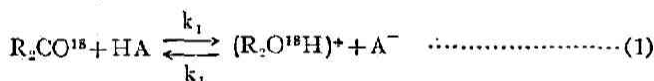
實驗4は KCl を實驗1と同様な條件の下に入れたもので primary salt effect が比較的小なる事を示して居る。實驗5では水の中の  $O^{18}$  % が acetone 中のより大であるから全反應は他の反應の逆方向に進む。實驗3, 6, 8, は酸の濃度の影響, 實驗3, 7, 或は8, 9, は鹽の濃度の影響を示してゐる。圖中の直線の傾斜は  $k/c$  ( $c = \frac{2.303}{A+B+C+D}$ ) を與へこれから  $k$  が求められる。

以上の結果をまとめて catalytic coefficient  $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_{H^+}$  を夫々 acid, base,  $H^+$  に就いて求めて見ると,  $k_{cat.} = C_a k_a + C_{H^+} k_{H^+} + C_b k_b$  の九つの方程式から最小二乗法で解いて,

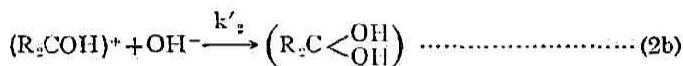
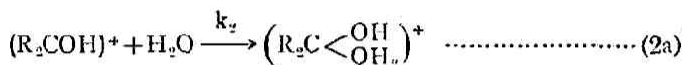
$$k_a = 1.0682, \quad k_b = 0.000150, \quad k_{H^+} = 116.8$$

を得る。この  $k_{cat.}$  は第六表の最後の欄に  $k_{obs.}$  と比較してある。この結果を見るに acetone と water の交換反應は  $H^+$ ,  $OH^-$ , salicylic acid molecule で catalysed され salicylate ion ではされぬ事が分る。併し一般の base catalysis の存在に對しては更に實驗を要する。

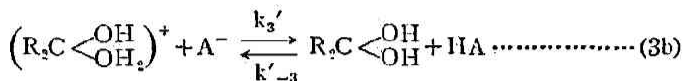
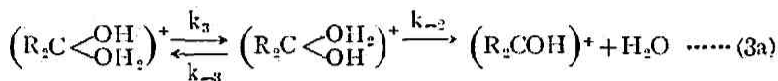
次に機構について考察が行はれる。acid catalysis は一般に 1st step で



此れは Pedersen 氏により acetone の acid catalyzed enolization に於て證明されてゐる。acetone の enolization や bromination に對する種々の實驗から考へて、此の酸素同位元素交換反應に於ては enol form の生成は不必要と思はれる。故にこの第一階段に繼いで次の complex の生成が第二階段と考へられる。



(2a) を取ると酸素の交換として次の二つの Step の何れかがこれに續くと考へられる。



(3a) では (2a) で出來た Complex が H の分子内轉位を行ひ (2a) の逆反應が起る事になる。H の分子内轉位は大抵の場合 Proton としての轉位 (Prototropic change) であると知られてゐるから、これは殆んど起りさうにない場合である。(3b) は Proton を出して Complex が鹽基と結合し acetone hydrate をつくる。(2b) は直捷(3b) と同結果になつて居り、(3b) と同じ経過を辿つて acetone (Oxygen を交換した) と水とに還る。この反應は acid catalysis をうけると

云ふ事實から (2a), (2b) は rate determining step となり得ない。故に我々は (1) か (3) かが rate determining step となると決論される。この何れかであるかは更に今後の実験に俟つを要する。

#### [IV] 炭素同位元素に関する実験<sup>10)</sup>

Urey, Greiff 兩氏の理論から Carbon isotopes の分離は僅かである事が知れるが、これは vibration frequency に對する理論の不適當から考へて當てには出来ない。 $C^{13}O_2$  と  $C^{12}O$  との交換反應 ( $K=1.086$ , at  $25^\circ C$ ) はこの分離に殊に好い様に思はれるが實驗的に  $CO_2$  を平衡後分離する困難の爲用ひられぬ。固體炭素と  $CO$  の間の反應は分配係数も  $0.989$ , at  $25^\circ C$  で可成り好いが温度の上昇と共に速かに減小する傾向があり、又固體炭素を通つて平衡の濃度に保たせるに充分な擴散を起させる温度では分配係数は殆んど 1 に近いであらう。操作の簡單なのは  $HC^{13}O_3^- + C^{12}O_2 = HC^{12}O_3^- + C^{13}O_2$  で實驗的に最も有望である。 $HCO_3^-$  に對する分子常数が明かでないが  $C^{13}O_2 = +C^{12}O_2 = C^{13}O_3^- + C^{12}O_3^-$  に對して算出した結果から見て分離の可能性はある。かゝる豫想の下に  $KHCO_3$  の溶液を 分別塔に流し込み酸を加へて  $CO_2$  が昇るやうにして實驗を行つたが何等豫期の結果は得られなかつた。更に Carbonic anhydrase<sup>11)</sup> と云ふ酵素が  $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$  なる反應を Catalyse すると云ふ事實に基いて、此の酵素の溶液を  $KHCO_3$  溶液に加へると液相の  $C^{13}$  の濃度が増すが標準  $C^{13}$  の濃度との差が僅か 2~3 % に過ぎずこれを決定するのは丁度分析法の限界内にある事になつてゐる。

酸素同位元素の例で述べた能率の極くよい分別塔を用ひ更に實驗を行つた。25% の  $KHCO_3$  を塔の上部から proportioning pump で入れる。column の底には三つのフラスコが直列に結がつて Cascade をなして居り、これから  $CO_2$  が出る。硫酸が塔の底に直接ついてゐる第一のフラスコに入る。このフラスコは熱せられて居り  $CO_2$  が猛烈に出る。この第一のフラスコから溢れた溶液は第二のフラスコに入る。ここでも熱せられてゐる。水蒸氣は冷却器により凝結して第一のフラスコに歸へる。第二のフラスコからの over flow は第三のフラスコに入る。以下同様にして、第三のフラスコからの over flow は殆んど  $CO_2$  を含まぬやうになる。

實驗 1 では  $KHCO_3$  の溶液は毎分 50 cc. 入れられ 45 時間操作後 1.36%  $C^{13}$  (normal abundance は 1.06%), 實驗 2 では毎分 109 cc.  $KHCO_3$  溶液を入れ 12 時間操作後 1.21%  $C^{13}$  を得た。この  $C^{13}$  の百分率の増加は實驗 1 では 0.78 gr. が 標準濃度から 45 時間の間に高濃度に移つた事を意味し、實驗 2 では約 0.39 gr. が 12 時間に移つた事を示す。

これから分配係数を計算すると、實驗 1 では約 1.013、實驗 2 では約 1.014 で大體 Urey-Greiff 兩氏により  $CO_3^{2-}$  と  $CO_2$  の交換反應に計算された値 1.015 に等しい事は興味ある事である。

この實驗法による分離は Hertz 氏の diffusion method によるより同じ時間内に約 4 倍程の  $C^{13}$  の量が低濃度より高濃度へ移行する。

#### [V] 窒素同位元素に関する實驗

##### 附、硫黃同位元素の分離

窒素の同位元素交換反應の例を取つて如何なる反應が實際の研究に適するかを考へて見る。先づ、 $N_2^{14} + 2NO^{15} \rightleftharpoons N_2^{15} + 2N_2^{14}O$  此反應は第二表から分る如く分配係数が小さい (1.015 at  $25^\circ C$ )。又此反應は常溫では平衡状態になり得ない。更に考へられるのは  $N^{14}O + N^{15}O_2 \rightleftharpoons N^{15}O + N^{14}O_2$  である。此の平衡は  $N_2O + NO \rightleftharpoons N_2O_2$  を通じて起り得るのであつて、後の

方の反応は低温を要するから実験的に不便である。又此等の酸化窒素は腐蝕性を有するから尙不都合な事になる。又  $N^{14}H_3 + N^{15}H_3 \rightleftharpoons N^{14}H_4 + N^{15}H_2$  は大した期待は掛けられなかつたが、実験的に好都合であり、又  $H_2O^{16}$  と  $H_2O^{18}$  の蒸気圧の差が 1.4% もある事から考へて、此の反応が着手された。

(A)<sup>12)</sup> そこで 25 feet の反応塔の下から  $NH_3$  ガスを一定の割合で通ずる。上から殆んど  $NH_3$  ガスが逃げぬ程度に水を落す。6 時間後上へ出た僅かの  $NH_3$  ガスを集めて、tank Ammonia gas と比較する。これらの Ammonia gas は Sodium hypobromide と反応させて  $N_2$  に變へ Mass-spectrograph に掛けられる。この結果を第七表に見ると、試料 4 は Dewar flask

第七表

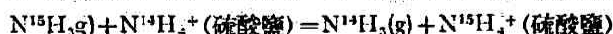
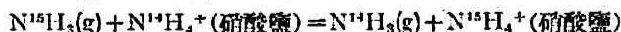
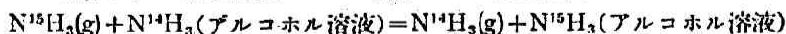
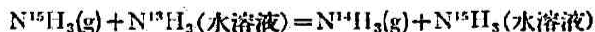
試料	比 $N^{14}N^{14} : N^{14}N^{15}$	備考
1	$131 \pm 2$	tank Amm.
3	$135 \pm 1$	
4	$124 \pm 1$	
5	$134 \pm 2$	Starting Material
6	$133 \pm 2$	
7	$127 \pm 2$	tank Amm.
8	$138 \pm 2$	

に anhydrous ammonia を入れて 蒸溜した 残留液から得たもので、 $N^{14}H_3$  と  $N^{15}H_3$  の蒸気圧比は 1.012 ~ 1.008 を得た。試料 8 でも同様に 1.0052 を得た。(上表中、途中から mass spectrograph の條件が變つた爲め最初の三つを比較し、後の四つを比較されたい。) 更に温度を色々變へて沸騰せぬ様に蒸溜し、最後には最初の  $\frac{1}{15} \sim \frac{1}{70}$  の residue を得た。この時の蒸気圧比の平均値として 1.0025 を得、この程度では同位元素の分離の見込は餘りない。又蒸気圧比

と温度とは何等一定の関係は見受けられなかつた。

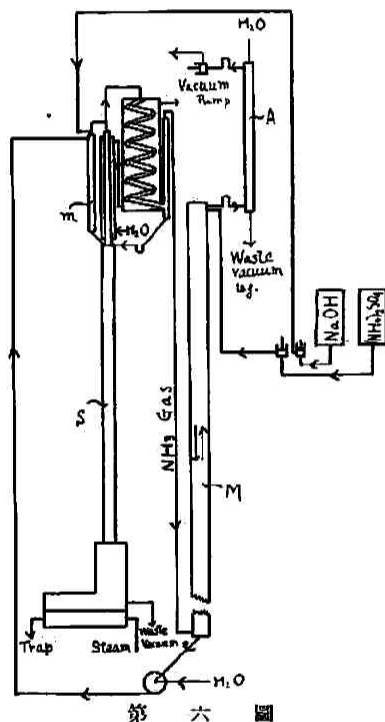
(B)<sup>13)14)</sup> 次に  $N^{15}H_3 + N^{14}H_4 \rightleftharpoons N^{14}H_3 + N^{15}H_4$  を更に他の物質で行ふため、 $NH_4Cl$  の濃厚溶液を取り NaOH を少しづつ加へ、出來た  $NH_3$  ガスを淨化した空氣を通じて取り去り、このガス中の同位元素を調べる。此の實驗の或るものは、 $NH_4Cl$  0.61 mol から始めて、0.052 mol に終り、 $N^{14}/N^{15}$  は 2.50.2 から 2.33.8 に減少した。これは分離係数\*が 1.027 である。尙 Urey-Huffman の工夫による、fractionation column (酸素同位元素の項を参照) を用ひ  $N^{15}$  の分離が試みられた。即ち 30%  $(NH_4)_2SO_4$  溶液を Proportioning pump で 1 分間に 15 cc. の割合に低壓の下で反応塔の上部から注がれる。それに NaOH を加へ  $NH_3$  gas を出す。十三日間此操作が續けられた後 2.54%  $N^{15}$  濃度で云ふと  $6\frac{1}{2}$  倍を得たのである。此の實驗は 8 cm Hg の低壓で繰返され尙好い結果を與へて居る。最初の  $(NH_4)_2SO_4$  中と、反応塔から出る  $NH_3$  ガス中との同位元素の比は 5% 異なる。これは分離係数 1.05 を與へ前實驗 ( $NH_4Cl$  を用ひた) の値 1.027 より大なる事は低壓にした爲、溶液から  $NH_4OH$  が完全に追出された事に因ると考へられる。

(C)<sup>15)</sup> 續いて、同じ種類の反應が用ひられ、更に詳細に研究された實驗を述べて見よう。此際の反應は



\*  $\frac{dN}{dn} / \left( \frac{N}{n} \right)$  で定義されるが、反應が遅く生成系と平衡を殆んど保つてゐるやうな時には分配係数と等しくなる。

が用ひられたので、この実験に於ても counter current flow を應用した distillation column で行はれたのである。大きい反應塔は前述の 35 feet の鋼鐵製の反應塔であるが、其前に行はれた豫備實驗では銅の長さ  $1\frac{1}{2}$  feet, 6 inch 直徑のものが用ひられた。溶液は反應塔の上部から reciprocating piston pump で (1 分間に入る量が調節出来るやうにしてある。) 入れられる。反應塔の底から汲み出される液體は stripping column (S) の上部にある mixing chamber (m) にポンプで注がれる。此の Stripping column は 40 feet の汲上高さを必要とするために高い床の上に据へてある。NaOH は他のポンプによつて mixing chamber に入れられ、Stripping column は 7 feet の長さ 4 inch 直徑のパイプで (Clay cylinder が滿されてゐる)、この底からは 1 分



第 六 圖

間に 200 cc. 蒸發するやうに (溶液から  $\text{NH}_3$  の trace をも追出すため) 蒸氣を通す。出來た  $\text{NH}_3$  ガスは main column (M) の底に歸り、こゝを昇つて absorption chamber に入り水に吸収されて廢液となつて出る。Absorption chamber (A) は 3 feet の長さ 3 inch の直徑の iron staples が詰めてあるパイプからなつてゐる。この裝置の概略は第六圖に示してある。豫備實驗も同様な原理で行はれた。

分析は Bleakney type の mass-spectrometer を用ひ、 $\text{NH}_3$  を main column の底で取つた試料を Sodium hypobromide で  $\text{N}_2$  に變へ、これを分析する。

實豫備實驗の結果を第八表に示す。此表に於て、實驗 1, 2, は殆んど同じ結果を示し、分壓は  $\text{NH}_3$ — $\text{NH}_4\text{OH}$  交換では重要でない事を表はしてゐる。實驗 3, は  $\text{NH}_4\text{OH}$  より  $\text{NH}_3$  の methyl alcohol 溶液の方が  $\text{N}^{15}$  の濃度が大である事を示す。實驗 5, 6, 7, 8, は鹽類の濃度が高い方が好結果を齎らす事を教へて居る。何れの場合も  $\text{NH}_3$  gas で飽和した溶液を用ひた。斯くアンモニアの濃度は同じでも、アンモニアとアンモニウ

第 八 表

實 験	流 入 液	流入速度 c.c./min.	$\alpha$
1	$\text{NH}_4\text{OH}$	6.0	1.006
2	$\text{NH}_4\text{OH}$	6.3	1.006
3	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{NH}_3$	5.0	(1.006)
4	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{NH}_3$	10.2	(1.006)
5	5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.4	1.0067
6	14% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.2	1.012
7	31% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.4	1.021
8	34% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.3	1.022

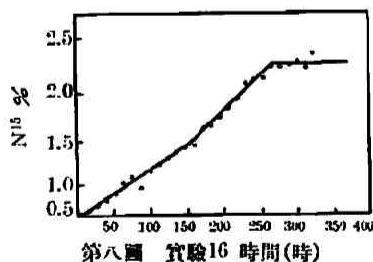
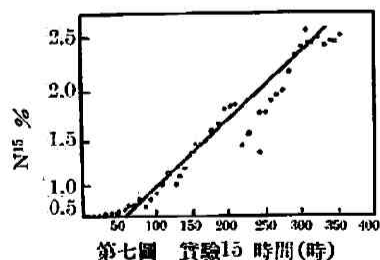
$\text{NH}_4^+$  イオン中の全 N の増大するにつれて、分離係數も大となつてゐるのである。水溶液より

Methyl alcohol 溶液の方が好い分離を與へる事は興味ある事である。次に大きい反應塔で爲された實驗結果を與へれば次表の如くである。

第 九 表

實 驗	9	10	11	12	13	14
流 入 液	60% $\text{NH}_4\text{NO}_3$ in $\text{H}_2\text{O}$	6.75% $\text{NH}_3$ in $\text{H}_2\text{O}$	6.8% $\text{NH}_3$ in $\text{H}_2\text{O}$	7% $\text{NH}_3$ in $\text{H}_2\text{O}$	6.65% $\text{NH}_3$ in $\text{CH}_3\text{OH}$	15% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in $\text{H}_2\text{O}$
壓 (cm-Hg)	18	40	18.1	15	27	20
流入速度 c.c./min.	108	75	98	10.4	12.2	10
溫度	室 溫	60°C	室 溫	室 溫	室 溫	室 溫
結 果	時間 濃度 $\text{N}^{15}$	時間 濃度 $\text{N}^{15}$	時間 濃度 $\text{N}^{15}$	時間 濃度 $\text{N}^{15}$	時間 濃度 $\text{N}^{15}$	時間 濃度 $\text{N}^{15}$
	0 0.38	0 0.38	0 0.38	0 0.38	0 0.38	0 0.38
	6 0.565	5 0.389	4 0.407	3.75 0.399	3 0.407	3 0.418
	10 0.632	10 0.405	7 0.424	7.25 0.418	6.25 0.422	6.5 0.446
		14 0.415	10 0.458	10.25 0.429	9.5 0.437	10 0.468
		16 0.411	13 0.445		10.75 0.440	
			14.5 0.448			
a	1.021	—	1.006	1.006	(1.006)	1.012

第九表の結果から考へて  $\text{N}^{15}$  の 2~3% のものが欲しいとせば硝酸鹽溶液を 1 分間に 40 c.c. の流入速度を用ひて行へばよい。硝酸鹽溶液は腐蝕性があるから  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液を用ひんとすれば 1 分間に 15 c.c. の流入速度で行へばよい事になる。そこで最後に實驗 15, 16 では 31% (重量)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液を 15 c.c. per min. で、流入し 8cm-Hg 壓で行はれた。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の 1% に當量な クロム酸アンモニウムが腐蝕を防ぐために溶液に加へられる。又實驗 15 では市販の  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を水に溶かした時出来る油狀薄膜を取去るために最初に methyl alcohol 1% が加へられ、實驗 16 では 150 時間操作後始めて 5% methyl alcohol が加へられた。何れの場合も  $\text{N}^{15}$  の濃度がもはや外見上變化せぬまで操作は続けられた。即ち實驗 15 では約 300 時間、實驗 16 では約 270 時間である。これは第七、八圖に示せる如くなつた。



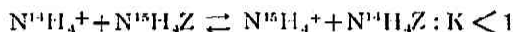
各操作が終つてから反應塔より 1500 c.c. の溶液を汲出し 100, 或は 200 c.c. の容量を有する多くのフラスコに分け入れアルカリで沸騰させて  $\text{NH}_3$  ガスを出し  $\text{HCl}$  に吸収し、蒸發乾固したら、2.5%  $\text{N}^{15}$  の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  81 gr., 2% 餘の  $\text{N}^{15}$  の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  244 gr., 0.7~1.5% の  $\text{N}^{15}$  の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1087 gr. を得た。

(D)<sup>10</sup> 其後、更に Cascade になつた三つの distillation column を用ひて實驗してゐる。此等の塔は

- 1st unit 50 feet, 3 inch glass tube (Berl saddles で満さる)  
 2nd " 40 " 1 " , " " (glass spiral で満さる)  
 3rd " 25 " ,  $\frac{3}{4}$  " , " " (同上)

各塔を 15 feet づつ部分に分け、第一部分から第二部分へ、ゴム管に roller のついた真鍮帯からなる簡単なポンプで溶液を送るやうにし、又第二部分から第一部分へガスを流す管が取り付けられている。第二第三の units を用ひて  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液と  $\text{NH}_3$  gas とから、二週間の操作後、14.8%  $\text{N}^{15}$  を得た。これは24時間に約 0.15 gr の  $\text{N}^{15}$  が移行した事になる。斯くの如く  $\text{N}_2$  の同位素が高濃度に得られた事は物理化学及び生化学の研究に重要な手段を與へるものである。

(E)<sup>19</sup> 他に  $\text{L}_i\text{-K}$  の項で其實験法は述べられるのであるが、Zeolite を用ひて行はれたものがある。これは



Z : Zeolite の省略記號。

の如き反應によるもので此の結果は都合上、第十一表に掲げてある。

#### 附. 硫黄同位元素に関する實驗<sup>16)</sup>

直ぐ前に述べた硝子管の distillation column を用ひ  $\text{NaHSO}_4$  溶液と  $\text{SO}_2$  から  $\text{S}^{34}$  の分離の實驗が行はれて居る。第三の unit の塔で数日後 6.8% の  $\text{S}^{34}$  を得、普通の 3 倍の濃度となつたのである。分離係数は 1.05 で此方法を用ひて  $\text{S}^{34}$  の  $\text{SO}_2$  を高濃度に得る事は有望と思はれる。

### [VI] リチウム同位元素に関する實驗

#### [A] 電解法による實驗

$\text{Li}$  は mass spectrograph で僅かに其同位元素分離が行はれて居たのであつたが、水素同位元素を電解法で分離する事が成功してから多くの研究が電解法を用ひて  $\text{Li}^6$ ,  $\text{Li}^7$  の分離に對してなされた。

(i)  $\text{LiOH}$  溶液の電解<sup>17)</sup>。Hg の陰極、蜂巣型  $\text{Ni}$  陽極から成る電池を用ふる。Hg はガラスの攪拌器で一定の表面を與へるやうに速かに攪拌される。電池全體は Water jacket で包み  $25^\circ\text{C}$  に保たれるやうにしてある。Hg 面の高さを一定に保ち又  $\text{Li}$  アマルガムが出来る片端から取り去られるやうに分液漏斗から滴下し gooseneck tube から出るやうにしてある。溶液は  $\text{LiOH}$  10% のものを 800 c.c. 取り、Hg 表面に對し  $0.62 \text{ amp./cm}^2$  の電流密度で 1g の  $\text{LiOH}$  が残るまで電解する。二十回行つて其等の殘溜溶液を一緒にし更にこれを電解し、最初の  $\frac{1}{600}$  までになつた時標準濃度の酸で適定して  $\text{Li}$  の含量を定め、Brewer 氏の mass-spectrograph に掛けて其の同位元素の組成の割合を定めた。通常の狀態では  $\text{Li}^6/\text{Li}^7 = \frac{1}{11.6}$  であるが、この實驗に於ける最初の溶液は  $\frac{1}{12.5}$  の比を有して居た。最後の殘溜溶液に於ては  $\frac{1}{14.2}$  の比で  $\text{Li}^6$  の方が多く電解される事を知る。これは分離係数 1.020 に當る。

(ii)<sup>18)</sup> 更に  $\text{LiCl}$  38% の溶液で黒鉛の陽極を用ひ上と同様な實驗の結果  $\text{Li}^6/\text{Li}^7 = \frac{1}{13.8}$  で、分離係数 1.039 を得た。



[B] Zeolite による分離<sup>(18)</sup>

上述の如く  $L_4OH$  の電解の時  $L_4^6/L_4^7 = \frac{1}{12.5}$  の溶液を用いた事に注目し、これは  $L_4$  の製造過程中に分離が多少行はれた結果に基づくものと考へた。 $L_4$  を得る製造方法の中一般的なものとして lepidolite の如き silicate base ore を  $K_2SO_4$  と熱する方法がある。此の際 Zeolite type の反応が  $L_4$  を  $K$  との間に起ると思はれる。

簡単な豫備実験の結果  $L_4^6/L_4^7 = \frac{1}{13.3}$  となりこの推測の正しい事を示して居る。そこで Zeolite を詰めた反応塔を造つた。

A 反応塔:  $\frac{3}{4}$  inch stainless steel pipe で 35 feet の長さで NaZ 2 Kg を詰めてある。

B 反応塔:  $1\frac{1}{4}$  inch hard rubber pipe で 30 feet の長さを持ち 4 Kg の NaZ を詰めてある。

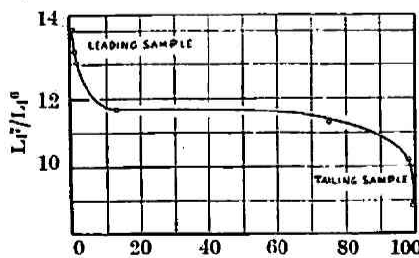
C 反応塔:  $1\frac{1}{4}$  inch hard rubber pipe で 100 feet の長さのものに 13 Kg の NaZ が満してある。

此等の反応塔に  $L_4Cl$  の溶液を注ぎ、反応塔の底から出る溶液を試料として取る。この試料は丁度乾固するまで蒸發濃縮し amyl alcohol で抽出して後  $P_2O_5$  を加へて Paste を造り Pt-disk につけ、この disk を mass-spectrometer の W-filament に銲接する。Dempster type の mass spectrometer で分析された實驗結果を次表に掲げる。

第 十 表

實 験	反應塔	Zeolite の種類	注 入 溶 液	$L_4$ の試料	比 $L_4^7/L_4^6$ 標準 11.7
1	A	NaZ	3% $L_4Cl$ 溶液	leading	$13.3 \pm 0.3$
2	A	NaZ	1% $L_4Cl$ 溶液	leading	12.5
3	A	NaZ	1% $L_4Cl$ 溶液	leading	12.3
4	B	NaZ	15g $L_4Cl$ を 0.5% NaCl 溶液で洗ひ流す	{ leading tailing	{ 12.6 8.9
5	C	NaZ	15g $L_4Cl$ を 3% NaCl 溶液で洗ひ流す	{ leading tailing	{ 14.1 8.8

第十表に於て leading sample とあるのは  $L_4Cl$  溶液を NaZ の反應塔に流入して最初に出て來た溶液を試料としたものを云ひ、tailing sample とは NaZ が  $L_4Cl$  の溶液によつて  $L_4Z$  に變つた後 NaCl 溶液を加へて最後に反應塔から出て來た溶液を試料に取つたものを云ふ。實驗 1, 2, 3, は最初に蒸溜水と NaZ を満し、 $L_4Cl$  溶液は 2~3 c.c./min. の割合で流入され、出て



第九圖 實驗5に於ける反應塔を通る  $L_4$  の同位元素の分布

來る溶液中の  $L_4$  の存在は spectroscope で調べて leading sample を取る。實驗 2, 3, は實驗 1 と比較して濃度の影響を見たものであるが實驗 2 では極く最初の所を leading sample に取り損ねた結果である。其後は受器を變へて流出液が次々に 200 c.c. の瓶を満すやうにした。此等の實驗間では Zeolite は NaCl 溶液で完全に NaZ に戻してある。實驗 4, 5 は Chromatographic analysis method に従つて行はれたもので、反應塔は NaZ と  $L_4Cl$  を流し込む NaCl 溶液で満さ

れ  $\text{LiCl}$  は 10% 溶液になるやうに加へられた、 $\text{LiCl}$  を洗つて流し込む、 $\text{NaCl}$  溶液は 2~3 c.c./min. の割合で注入される、実験 5 の結果を圖示すると第九圖の如くなる。

実験 5 では期待より小さな同位元素比が得られ、もつと稀薄な溶液を用ひた方が好結果を與へるかも知れないと考へられて居る。

### [VII] ポッタシウム同位元素に関する実験<sup>19)</sup>

前述の Zeolite を用ひて行はれた  $\text{Li}$  に對する實驗と全く同様に、カリウム同位元素の分離が試みられた。反應塔から出て来る  $\text{K}$  は Sodium Cobaltinitrate で其存在を検する。試料は蒸發濃縮して Sodium Cobaltinitrate で沈澱させ熱して分解し、酸化コバルトを濾別し Sodium-Potassium Nitrate を鹽化物に變じ  $\text{P}_2\text{O}_5$  と Paste を造りて Mass spectrometer に掛ける。其結果は次表に見られる通りである。

第 十 一 表

實 驗	反應塔	Zeoliteの種類	流 入 溶 液	K の試料	比 $\text{K}^{39}/\text{K}^{41}$ (14.10)
1	A	NaZ	1% KCl 溶液	leading	14.1±0.2
1a	A	KZ	5% NaCl 溶液	tailing	13.4
2	A	$\text{CaZ}_2$	3% KCl 溶液	{ leading (a) leading (b)	14.8 14.2
3	A	$\text{CaZ}_2$	0.5% KCl 溶液	leading	14.2
4	A	MaZ	0.15N KCl 溶液 + 0.30N NaCl 溶液	leading	14.1
5	B	MaZ	100g KCl を 5% NaCl 溶液で洗ひ流す	{ tailing leading	14.3 12.9
6	C	NaZ	100g KCl を 3% 或は 5% KCl 溶液で洗ひ流す	—	13.2
7	B	NaZ	15g KCl を 1M $\text{BaCl}_2$ 溶液で洗ひ流す	{ leading tailing	14.6 13.5
實 驗	塔	Zeolite の種類	流 入 溶 液	N の試料	比 $\text{N}^{14}\text{N}^{15}/\text{N}^{14}\text{N}^{15}$
1	A	NaZ	2% $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液	{ normal leading	124.3 136.8
2	8ft.	11Zc	1% $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液	{ normal leading	127.4 130.8

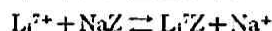
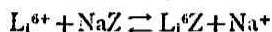
第十一表を説明して見ると、実験 1 では NaZ 中を 1% KCl が 2~3 c.c./min. の割合で通る。この際 leading sample には變化ない。実験 1a の KZ 中を 5% NaCl 溶液 40 Liter を通した時は其 tailing sample では  $\text{K}^{39}:\text{K}^{41}=13.4$  と變化して居る。実験 2 では、 $\text{CaZ}_2$  と水で反應塔は滿され 3% KCl が流し込まれる。Cobaltinitrate test にやつとかゝる位の K を含む試料では大した變化はないが、最初の 5 Liter を除き残りを蒸發濃縮して得た試料からは 14.8 と増加が見られる。実験 3 では 0.5% KCl でなされ稀薄溶液の方が好い事を示す。実験 4 は NaZ と 0.30 N NaCl 溶液とで反應塔は滿され 0.1N KCl + 0.30 N NaCl の混合溶液が通されたるが其の leading sample には變化はない。実験 5 では chromatographic analysis method に従つて行はれ leading sample は著しき變化は見られず tailing sample に於て 12.9 となつて居る。実験 6 では KCl が反應塔中に餘り廣く擴つたので中止され試料は反應塔の途中の section から取られた。実験 7 では NaZ と  $\text{BaCl}_2$  溶液が用ひられて居るが、これは leading, tailing, の何れの試料も稍見込みある値が出て居る。



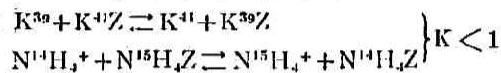
第十一表には前述の如く窒素同位元素の分離に関する結果が最後の二段に示されてゐる。

HZc は Carbonaceous Zeolite の略である。

かゝる水と Zeolite 間の isotopeion の結合に相異のあるのは Zero-point Energy, vibrational 及び rotational frequency の差異による事は勿論であるが、又イオンの溶媒化作用や Zeolite の特性等も重大な考慮を要すると考へられる。溶媒の性質を變へればこの同位元素のイオンの結合も變るだらう。又 Zeolite に對するイオンの結合やイオンの溶媒化作用に對して、此變化が同じ割合で起らぬとすると、分離の程度に變化を生ずる事も豫想され得る。併し此複雑な系に對して計算も出来ぬし、分離の程度の増減も簡単な推理では豫想する事が不可能である。



同様に  $K^{39} + K^{41}Z \rightleftharpoons K^{41} + K^{39}Z$



この三つの反應を見ると  $L_4$  は軽い方がよく Zeolite と結合するが、K、や  $NH_4^+$  では反對となつて居る。するとこれは單に質量の差のみによるとは思はれない。

## 結 語

以上の如き種々の交換反應に於て色々と興味ある事實が発見されて來、同位元素の化學反應に對する性質の差異は簡單には片付けられぬものがあるやうに考へられるのである。新しき研究の分野であるので今後この問題が如何に解決されるかは實に期待する價值のあるものと信ずる。

かゝる交換反應を利用して相當の程度まで分離に成功して居るが純粹な同位元素の物理的性質を研究し得る程度のもではなく、上述の研究者も exchange reaction そのものと生化學の問題を調べるに充分な程度 of 分離とに主眼點を於てゐるやうである。

## 文 獻

- 1) H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 6, 17 (1931); *Phys. Rev.*, 39, 164, 864 (1932); *ibid.*, 40, 1 (1932).
- 2) Urey, Rittenberg, *J. Chem. Phys.*, 1 137 (1933).  
Urey, Rittenberg, Bleakney, *J. Chem. Phys.*, 2, 48 (1934). Urey, H. D. Teal, *Rev. Mod. Phys.*, 7, 34 (1935).
- 3) Urey, L. C. Greiff, *J. Am. Chem.*, 57, 321 (1935).
- 4) H. Zeise, *Z. Elektrochem.*, 39, 758, 895 (1933); *ibid.*, 40, 662 (1934).
- 5) Urey, Wehl, Webster, *J. Chem. Phys.*, 3, 129 (1935).
- 6) Gillilan, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 406 (1934).
- 7) Urey, Wahl, *J. Chem. Phys.*, 3, 411 (1935).
- 8) Urey, Huffman, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 531 (1937).
- 9) Urey, Cohn, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 679 (1938).
- 10) Urey, Aten, Keston, *J. Chem. Phys.*, 4, 662 (1936).
- 11) *Ergebnisse der Enzymforschung*, Band III, 289 (1934).
- 12) Wahl, Huffman, Hipple, *J. Chem. Phys.*, 3, 434 (1935).
- 13) Urey, Aten, *Phys. Rev.*, 50, 575 (1936).
- 14) Urey, Huffman, Thode, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1407 (1937).
- 15) Urey, Huffman, Thode, Fox, *J. Chem. Phys.*, 5, 856 (1937).
- 16) Urey, Huffman, Thode, Fox, *J. Chem. Phys.*, 6, 296 (1938).
- 17) Urey, Taylor, *J. Chem. Phys.*, 5, 597 (1937).
- 18) Urey, Taylor, *J. Chem. Phys.*, 6, 429 (1938).
- 19) Aston, *Isotopes*, (1926).
- 20) 千谷利三, 背き換へられた重水素と重水, (1935).
- 21) 堀内壽郎, 重水素と同位元素化學, (1936).
- 22) 堀 健夫, 同位元素 (量子物理學第3卷), (1938).
- 23) 千谷利三, 重水 (量子物理學第4卷), (1938).